

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,

please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 31492

(54) Complexes paraffiniques à propriétés thermiques améliorées.

(51) Classification internationale (Int. Cl.⁷). C 09 K 5/06; F 28 F 23/00//F 24 D 11/00.

(22) Date de dépôt 20 octobre 1976, à 11 h 59 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 19-5-1978.

(71) Déposant : BLANIE Paul, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : PSI S.A.R.L., 42, rue de Paradis, 75010 Paris.

La présente invention a trait à des complexes paraffiniques à propriétés thermiques améliorées.

Depuis des siècles, les paraffines sont connues et utilisées pour leurs propriétés thermiques. Extraites initialement de certains schistes, on
5 commença à profiter de leur point de fusion relativement bas et de leur long palier de solidification, soit pour maintenir une température constante, soit pour transmettre la chaleur tout en maintenant de telles températures.

L'usage en bain-marie, les bougies, les couches de protection à la surface des conserves, les enveloppes calorifiques sont autant d'exemples d'u-
10 sages variés et anciens.

On appelle généralement paraffine la classe chimique des hydrocarbures saturés ; ceux qui sont à bas point de fusion et même de vaporisation sont bien connus comme combustibles (méthane, propane et butane, en particulier lorsqu'on monte dans la gamme des masses moléculaires, on atteint tout d'abord
15 les paraffines liquides à température ordinaire (les huiles), puis les paraffines solides à température ordinaire (la paraffine).

Par exemple, le n-docosane ($C_{22}H_{46}$) fond à $44,4^{\circ}C$ à la pression atmosphérique et le n-tétracosane ($C_{24}H_{50}$) à $50,9^{\circ}C$. En choisissant telle ou telle paraffine, on dispose d'une gamme assez étendue de températures de fusion.

20 De plus, les mélanges de paraffines présentent le plus souvent des paliers de fusion et donc de solidification, relativement stables, de sorte que l'on peut trouver le mélange convenant à toute température désirée dans une gamme intéressant de nombreuses applications.

On sait que, lorsqu'on laisse refroidir un produit fondu, la température se stabilise pendant toute la durée de la solidification si le produit
25 est pur, cette température pouvant varier lorsqu'il s'agit de mélanges.

En fait, ce palier est long et constant pour une paraffine pure et généralement peu pentu pour un mélange : moins de $5^{\circ}C$ et le plus souvent moins de $3^{\circ}C$ entre le début et la fin de solidification pour des mélanges de paraffi-
30 nes de masses moléculaires du même ordre de grandeur.

La longueur dans le temps de ce palier de température est dû à la grande chaleur latente de fusion, ce qui, associé à un coefficient de transmission calorifique relativement peu élevé, trouve son application dans les bougies.

Pour reprendre les deux exemples ci-dessus, la chaleur latente de fusion du n-docosane est de $37,6 cal/g$ et celle du n-tétracosane $38,7 cal/g$.
35

Dans ce qui suit, on ne prendra généralement en considération que les paraffines ou mélanges de paraffines solides aux températures ordinaires, c'est-à-dire à point de fusion supérieur à environ $25^{\circ}C$.

Mais si les paraffines présentent une bonne réserve calorifique du fait de la quantité de chaleur qu'elles développent par solidification, leur
40

coefficient de transmission calorifique est, comme on l'a dit plus haut, relativement peu élevé ce qui constitue généralement un avantage.

Or, nombre d'applications font intervenir la notion de temps de transmission en distinguant d'une part le cas où l'on ne joue que sur la transmission de chaleur à partir d'une source extérieure et le palier de température (bain-marie, par exemple), et d'autre part le cas où on laisse la paraffine se refroidir en dégageant sa chaleur de solidification sans intervention simultanée d'une source extérieure de chaleur.

Dans ce dernier cas, le temps intervient, selon que l'on désire un dégagement lent ou rapide de chaleur, il faut une conductibilité plus ou moins faible. On a proposé par exemple dans le domaine des enveloppes calorifiques destinées à maintenir un corps à certaines températures, d'inclure dans des mélanges de paraffines certaines boues volcaniques qui augmentent le coefficient de transmission calorifique.

Mais le recours à ces produits naturels présente trois inconvénients majeurs : des prix élevés dus aux problèmes d'approvisionnement, des variations dans leurs propriétés incompatibles avec la constance souhaitable et souvent indispensable dans de nombreuses applications pratiques, et une rétention d'eau qu'on ne peut éliminer qu'au dessus de 100°C, ce qui présente des inconvénients majeurs tant pour les produits eux-mêmes que pour la stabilité des paraffines et de leurs mélanges.

Pour porter remède à ces inconvénients, la présente invention propose des paraffines à réserve calorifique améliorée et coefficient de conductibilité calorifique mieux contrôlé par l'apport de produits d'usage courant à propriétés très stables et, de plus, anhydres, ce qui présente divers avantages industriels et économiques.

Par ailleurs, le choix d'une composition judicieuse permet tout en ayant une réserve calorifique ainsi augmentée, d'assurer une grande constance dans les propriétés et des prix modérés. Qui plus est, en faisant varier certaines teneurs, on peut régler le coefficient de transmission calorifique et donc la longueur dans le temps du palier de solidification.

Dans ces conditions, si l'on travaille avec une source de chaleur extérieure, les paraffines ainsi améliorées maintiennent une température à constance très satisfaisante, tout en apportant par transmission la chaleur nécessaire au réchauffement désiré, transmission pouvant être réglée en fonction des besoins ; si par contre, on travaille sans source externe sur les réserves calorifiques des paraffines, on peut régler le flux calorifique par unité de temps et par suite, la durée du palier de température, par le choix d'une conductibilité calorifique appropriée. Dans ce qui suit et pour simplifier, on se limitera aux cas d'utilisation sans source extérieure de chaleur au moment de l'emploi des paraffines.

On notera également que le palier de température, lors de la solidification, augmente en durée avec la chaleur latente, et diminue quand le coefficient de transmission calorifique augmente.

De plus, il est évident que l'inclusion, dans les paraffines, de tiers
5 corps chimiquement inertes et solides aux températures considérées, influe sur la réserve calorifique de l'ensemble, mais ne change pas celle des paraffines contenue dans le mélange. IL convient donc de bien distinguer les réserves calorifiques par unité de masse ou de volume de l'ensemble du mélange et celles par unité de masse ou de volume des constituants, et notamment des paraffines,
10 considérées isolément.

On verra que l'invention permet de façon très appréciable d'augmenter cette réserve calorifique des mélanges par rapport à ceux de l'art antérieur.

En fait, pour simplifier et par convention, on ne considérera que la
réserve calorifique correspondant au palier de température, c'est-à-dire la cha-
15 leur émise entre le début et la fin de la solidification.

De la sorte, même quand il s'agit d'un mélange de paraffines avec un palier légèrement en pente, entre deux températures extrêmes très voisines l'une de l'autre, le refroidissement correspondant des matières inertes peut être pratiquement négligé par rapport à la réserve calorifique des paraffines comme le
20 montre l'expérience (cf. le tableau ci-après).

La réserve calorifique totale se ramène donc en pratique à celle des paraffines et est sensiblement proportionnelle à la teneur du mélange en paraffines et à la chaleur latente de ces dernières.

Dans ce qui suit, pour simplifier et par convention, on appellera donc
25 réserve calorifique volumique totale RCVT la quantité de chaleur dégagée pendant la solidification des paraffines par unité de volume de l'ensemble du mélange exprimée en Kcal/m³.

Si C_0 est la chaleur latente de fusion d'une paraffine par unité de masse, ρ_0 sa masse volumique et V_0 la teneur volumique du mélange total en cette
30 paraffine, la réserve calorifique volumique correspondante est $C_0 \rho_0 V_0$.

Lorsque le mélange contient plusieurs paraffines, la réserve calorifique volumique totale peut donc être considérée comme sensiblement égale à la somme des réserves calorifiques volumiques correspondant à chaque paraffine composante.

35 En fait, cette somme se trouve, comme le montre l'expérience, peu différente de celle du mélange paraffines et produits inertes.

La présente invention a trait à des paraffines à caractéristiques thermiques améliorées par incorporation, à l'état divisé, de métaux, notamment de métaux de la seconde et de la troisième colonne de la table de Mendeleev, de leurs oxydes ou de leurs silicates ; de très bonnes propriétés thermiques ont été obtenues.

nues avec des teneurs massiques de 45 à 75 % de paraffines dans le mélange total, soit avec des teneurs 25 à 55 % en métaux ou leurs composés.

Les meilleurs résultats ont été atteints avec des teneurs massiques en métaux et composés métalliques comprises entre 30 et 50 %, notamment avec les
5 métaux légers et leurs composés desdites colonnes.

Pour mieux faire comprendre les caractéristiques techniques et les avantages de la présente invention, on va en décrire des exemples de réalisation étant entendu que ceux-ci ne sont pas limitatifs quant à leur mode de mise en oeuvre et aux applications qu'on peut en faire.

10 On se rapportera au tableau unique qui présente la composition massique et la réserve calorifique volumique totale des mélanges réalisés à titre d'exemples et numérotés de 1 à 14.

Dans tous ces exemples, on a utilisé un mélange paraffinique de n-docosane et de n-tétracosane dans les proportions volumiques 82/18, présentant
15 un palier à d'autres températures ; pour d'autres applications, on aurait choisi d'autres paraffines en fonction de leurs températures de fusion.

Les matières inertes sont ajoutées à chaud à l'état divisé en agitant de façon à homogénéiser la répartition des particules inertes dans la masse de paraffines.

20 Dans les exemples de réalisation, on utilise comme oxydes de la magnésie, de l'alumine et de l'émeri qui est pratiquement une alumine, ces divers oxydes étant anhydres et pulvérulents.

Comme métal on a employé de la poudre d'aluminium 19 ou 22 AFNOR ou de l'aluminium en grenaille.

25 On a également utilisé du kaolin à l'état pulvérulent, c'est-à-dire essentiellement des sulfates d'aluminium contenant quelques oxydes métalliques.

Les réserves calorifiques volumiques totales obtenues avec ces exemples s'échelonnent entre 22,8 et 28,6 Kcal/dm³, ce qui illustre le progrès atteint.

30 Par ailleurs, on notera une gamme de conductibilité de 0,32 à 0,48 Kcal/h/m/°C alors que les produits du commerce restent aux alentours de 0,45 à 0,55.

TABLEAU DE TENEURS MASSIQUES EN POURCENTAGE

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PARAFFINES	65,4	65,4	67,0	70,9	67,2	61,6	65,7	47,2	47,2	54,4	53,0	53,0	46,4	44,1
MgO	9,4	9,4	9,7	10,2	9,7	8,2	8,7	6,8	6,8	7,8	3,5	3,5		
Al ₂ O ₃	25,2		23,3					46,0	46,0				46,4	
Emeri		25,2			23,1	30,2			46,0		37,6			44,1
Aluminium 19 AFNOR 22 AFNOR				18,9			25,6			37,8		37,6		
Kaolin											5,9	5,9	7,2	11,8
Coefficient de conductibilité calorifique Kcal/h/m/°C	0,32	0,32	0,32	0,35	0,35	0,34	0,37	0,47	0,41	0,47	0,38	0,46	0,48	0,42
Réserve calori- fique totale volumique Kcal/dm ³	28,6	28,6	27,7	27,3	27,3	26,6	26,6	25,5	25,5	25,5	25,0	23,8	23,6	22,8

D'après le tableau, on notera que les résultats les plus remarquables sont obtenus avec des teneurs de 3 à 11 % de magnésie, et de 23 à 46 % d'alumine ou de 18 à 38 % d'aluminium ; en fait l'association de 2 à 15 % de magnésie et de 15 à 50 % d'aluminium ou d'alumine avec 45 à 75 % de paraffines constitue en pratique une gamme thermiquement efficace, économique et de propriétés stables.

Ces associations présentent l'avantage considérable sous un même volume de présenter une réserve calorifique améliorée dans des proportions pouvant approcher les 40 % avec une gamme beaucoup plus étendue de conductibilité permettant de prolonger le temps d'utilisation.

REVENDEICATIONS

1. Complexes paraffiniques solides à 25°C à réserve calorifique améliorée par association avec des matières solides inertes caractérisés par le fait qu'ils contiennent de 25 à 55 % en poids de métaux, de leurs oxydes ou de leurs silicates.
2. Complexes selon la revendication 1 caractérisés par le fait que les métaux sont des métaux de la seconde et de la troisième colonne de la table de Mendeleev.
3. Complexes selon la revendication 1 caractérisés par le fait que l'un des métaux est le magnésium.
4. Complexes selon l'une des revendications 2 ou 3 caractérisés par le fait que l'un des métaux est l'aluminium.
5. Complexes selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés par le fait que la teneur en métaux, oxydes ou silicates est comprise entre 30 et 50 %.
6. Complexes selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisés par le fait qu'ils sont associés à 2 à 15 % de magnésie.
7. Complexes selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisés par le fait qu'ils sont associés à 15 à 50 % d'aluminium ou d'alumine.
8. Complexes selon la revendication 7 caractérisés par le fait qu'ils sont associés à 23 à 46 % d'alumine.
9. Complexes selon la revendication 7 caractérisés par le fait qu'ils sont associés à 18 à 38 % d'aluminium.